

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105294

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08K 9/04

(21)Application number : 2000-293783

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 27.09.2000

(72)Inventor : KITAZONO HIDEKAZU
MINEMATSU HIROMASA

(54) POLYESTER COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester composite material having excellent gas barrier properties.

SOLUTION: This polyester composite material is composed of a thermoplastic aromatic polyester and a composite of a clay and an organic material, which is formed by laminating a polyimide into between swelling layered silicate treated with organic onium ions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-105294

(P2002-105294A)

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーム(参考)

C O 8 L 67/02

C O 8 L 67/02

4 J 0 0 2

C O 8 K 9/04

C O 8 K 9/04

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-293783(P2000-293783)

(22)出願日 平成12年9月27日(2000.9.27)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 北園 英一

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 峯松 宏昌

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

Fターム(参考) 4J002 CF051 CF061 CF071 CF081

DJ006 FB266 GG01

(54)【発明の名称】 ポリエステル複合材料

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、ガスバリア性等に優れたポリエステル複合材料を提供することである。

【解決手段】 熱可塑性芳香族ポリエステルと、有機オニウムイオンで処理された膨潤性層状珪酸塩の層間にポリイミドを導入した粘土有機複合体とからなるポリエステル複合材料。

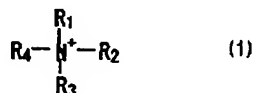
【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性芳香族ポリエステルと、有機オニウムイオンで処理された膨潤性層状珪酸塩の層間にポリイミドを導入した粘土有機複合体とからなるポリエステル複合材料。

【請求項2】 有機オニウムイオンが、4級アンモニウムイオンである請求項1記載のポリエステル複合材料。

【請求項3】 4級アンモニウムイオンが下記式(1)で示される化合物である請求項1または2記載のポリエステル複合材料。

【化1】

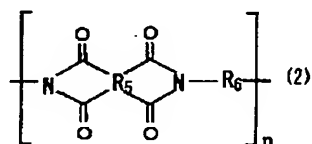


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基またはポリエチレンオキシサイド基である。)

【請求項4】 膨潤性層状珪酸塩がス멕タイト系粘土鉱物または粘土有機複合体である請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル複合材料。

【請求項5】 ポリイミドが下記式(2)で表される繰り返し単位から主としてなる請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル複合材料。

【化2】



(式中、 R_5 は炭素数6～18の芳香族基、 R_6 は炭素数6～18脂肪族基または芳香族基である。)

【請求項6】 熱可塑性芳香族ポリエステル0.5～10重量%と、粘土有機複合体99.5～90重量%とからなる請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリエステル中に膨潤性層状珪酸塩が均一に分散してなるガスバリア性が良好なポリエステル複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)などの熱可塑性ポリエステルは優れた耐熱性や機械的性質、耐薬品性などを有しているため、繊維、フィルム、樹脂などとして広範囲で使用されている。また、ポリマー単独では機会物性、耐熱性が不十分な場合、無機質充填剤を強化剤として用いることにより向上させる試みがなされている(例えば特開昭51-24653)。しかし機会物性、耐熱性を十分満足させるためには

強化剤を大量に添加する必要がある、この場合強度や耐熱性は向上するものの、靱性や表面性が大きく低下しさらには比重が大きくなるという問題がある。この原因として、無機質充填材の分散不良及び分散粒子のサイズの大きさが考えられる。そこで最近になって無機質充填材を分子レベルで分散させることで、非常に少量の含有量で、高度の強靱性、強度、ガスバリア性、さらには熱安定性や難燃性を向上させる研究が盛んに行われている。ポリエステルの場合、この技術により透明性を失うことなく機械強度、耐熱性及びガスバリア性の向上が期待されるため、ガスバリア性フィルムやボトルへの用途が考えられる。上記無機質充填剤として膨潤性層状珪酸塩がある。膨潤性層状珪酸塩は厚さ1nmの単位層が数百枚程度積層をなしており、ポリマー中に均一分散したとしても分子レベルで分散することはこれまで不可能であった。しかし、特開昭62-74957においてポリアミド中に4級アンモニウム塩で処理した膨潤性層状珪酸塩を分子レベルで分散させることが可能であることが報告され、その後ポリイミド(特開平4-33955, 9-194723, 9-208822)、エポキシ化合物(Chem. Mater., 5, 1064(1994))、ポリスチレン(J. Am. Chem. Soc., 121, 1615(1999))、ポリプロピレン(J. Appl. Polym. Sci., 63, 137(1997))においても同様な報告がなされてきた。しかし、ポリエステルにおいては特開平3-62846、7-166036、W0 99/03914に均一分散させる方法が開示されているが、ポリアミドの様に分子レベルでの均一分散は達成されていない。ポリエステルはポリアミドとは異なり分子鎖中にエステル結合やベンゼン環を有するという構造上の特性から、膨潤性層状珪酸塩を4級アンモニウム塩で処理した程度では、分子レベルでの均一分散は達成されることが考えられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の他の目的は、ポリエステル中に膨潤性層状珪酸塩を分子レベルで均一分散したガスバリア性が良好なポリエステル複合材料を提供することにある。

【0004】

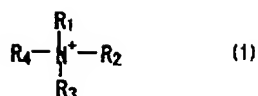
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ポリエステルに相溶するポリイミドを4級アンモニウム塩処理された膨潤性層状珪酸塩の層間に導入することとすることで、膨潤性層状珪酸塩がポリエステル中に分子レベルで均一分散することを見出した。

【0005】 すなわち本発明は、次のとおりである。

1. 熱可塑性芳香族ポリエステルと、有機オニウムイオンで処理された膨潤性層状珪酸塩の層間にポリイミドを導入した粘土有機複合体とからなるポリエステル複合材料。
2. 有機オニウムイオンが、4級アンモニウムイオンである上記のポリエステル複合材料。
3. 4級アンモニウムイオンが下記式(1)で示される化合物である上記のポリエステル複合材料。

【0006】

【化3】



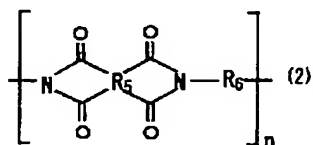
【0007】（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基またはポリエレンオキシド基である。）

4. 膨潤性層状珪酸塩がスメクタイト系粘土鉱物または粘土有機複合体である上記のポリエステル複合材料。

5. ポリイミドが下記式（2）で表される繰り返し単位から主としてなる上記のポリエステル複合材料。

【0008】

【化4】



【0009】（式中、 R_5 は炭素数6～18の芳香族基、 R_6 は炭素数6～18脂肪族基または芳香族基である。）

6. 熱可塑性芳香族ポリエステル0.5～10重量%と、粘土有機複合体99.5～90重量%とからなる上記のポリエステル複合材料。

【0010】

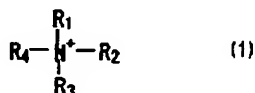
【発明の実施の形態】本発明のポリエステル複合材料は、熱可塑性芳香族ポリエステルと、有機オニウムイオンで処理された膨潤性層状珪酸塩の層間にポリイミドを導入した粘土有機複合体とからなるものである。

【0011】本発明で使用する膨潤性層状珪酸塩は、陽イオン交換能を有しさらに層間に水を取り込んで膨潤する性質を示す層状珪酸塩である。例えばスメクタイト系粘土鉱物、マイカ系粘土鉱物が挙げられる。該スメクタイト系粘土鉱物としてヘクトライト、サポナイト、スチブンサイト、バイデライト、モンモリロナイト又はこれらの天然または化学的に合成したもの、又これらの置換体、誘導体、あるいは混合物が挙げることができる。またマイカ系粘土鉱物としては、化学的に合成した層間に例えばLi、Naイオンを持った合成膨潤性マイカ又はこれらの置換体、誘導体あるいは混合物が挙げることができる。

【0012】本発明で使用する有機オニウムイオンは、下記式(1)

【0013】

【化5】



【0014】（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～30のアルキル基またはポリエチ

レンオキシド基である。）の構造である4級アンモニウムイオンが好ましい。ここで、炭素数1～30のアルキル基としては、炭素数1～18のアルキル基が好ましい。

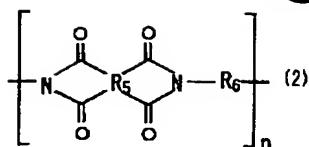
【0015】本発明で使用する4級アンモニウムイオンの具体例として、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オレイルトリメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライドドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オレイルジメチルベンジルクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシポリオキシエチレンオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンドデシルメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンテトラデシルメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンヘキサデシルメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ジヒドロキシポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウムクロライドが例示される。

【0016】膨潤性層状珪酸塩の4級アンモニウムイオンでの処理方法は、通常、膨潤性層状珪酸塩1重量部に対して、4級アンモニウムイオン1～10重量部とを水中で混合した後、乾燥する。水の量は、膨潤性層状珪酸塩の1～100倍である。また混合するときの温度は、30℃～70℃であり、混合時間は0.5～2時間が好ましい。乾燥条件としては、70～100℃で3日間常圧乾燥、2日間真空乾燥が好ましい。

【0017】本発明で使用するポリイミドは、有機溶剤への溶解性が良好なものが好ましい。例えば下記式(2)

【0018】

【化6】



【0019】(式中、 R_5 は炭素数6～18の芳香族基、 R_6 は炭素数6～18の脂肪族基または芳香族基である。)で表される繰り返し単位から主としてなる構造のものを挙げることができる。 R_5 としては例えば、 C_6H_2 、 $C_{12}H_4O$ 等の4価の芳香族基が好ましい。 R_6 としては例えば、 C_6H_{10} 、 $C_{10}H_{18}$ 等の2価の脂肪族基が好ましい。

【0020】本発明に用いるポリイミドは、上記式(1)で表される繰り返し単位から主としてなるが、溶解性等を阻害しない範囲で、他の繰り返し単位を少量(例えば30モル%以下、好ましくは20モル%以下)含んでもよい。

【0021】本発明で使用されるポリイミドの原料モノマーとしては、公知のポリイミド原料であるすべての酸無水物及びジアミンが使用可能である。例えば、酸無水物としてはピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物が挙げられ、ジアミンとしてはイソフォロンジアミン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカンが挙げられる。これらを単独重合もしくは共重合して有機溶剤に溶解するポリイミドを合成する。特にジアミンとしてイソフォロンジアミンを選択した場合、有機溶剤に対する溶解性が高い。

【0022】重合条件としては、一例であるが、通常、酸無水物100モル%、ジアミン100モル%をN-メチルピロリドン、トルエン混合溶媒に溶解し脱水反応を行う。混合溶媒は、N-メチルピロリドン：トルエン=1:1～5:1(v/v)でジアミン1重量部に対し、2～5重量部であることが好ましい。また、反応温度は40～60℃で1時間、170～200℃で2～5時間行う。反応後は、貧溶媒により再沈殿を行い、70～100℃で1日真空乾燥を行う。

【0023】また重合度としては、通常 $n=10\sim100$ であるが、好ましくは $n=20\sim50$ である。

【0024】ポリイミドは、有機オニウムイオンで処理された膨潤性層状珪酸塩を、該ポリイミドを溶解した有機溶剤中にて処理することにより、該膨潤性層状珪酸塩の層間に効率的に導入することができる。具体的には、4級アンモニウム塩で処理された膨潤性層状珪酸塩1重量部に対して、ポリイミド1～10重量部とをハロゲン系炭化水素中で混合した後、乾燥する。膨潤性層状珪酸塩とポリイミドの量比は、好ましくは膨潤性層状珪酸塩1重量部に対しポリイミド1～3重量部である。ハロゲン系炭化水素の量は、膨潤性層状珪酸塩の1～100倍である。また混合するときの温度は、30℃～70℃であり、混合時間は0.5～2時間が好ましい。乾燥条件として

は、70～100℃で1日真空乾燥が好ましい。

【0025】ここで用いる有機溶剤としては、例えば芳香族系炭化水素類としてベンゼン、トルエン、エーテル類としてテトラヒドロフラン、アルコール類としてメタノール、エタノール、イソプロパノール、ハロゲン系炭化水素類としてクロロホルム、ジクロロメタン、その他にジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。この中でもハロゲン系炭化水素類が、4級アンモニウム塩で処理された膨潤性層状珪酸塩及びポリイミドと良く馴染む。従って、ポリイミドは4級アンモニウム塩で処理された膨潤性層状珪酸塩に効率良く導入される。

【0026】本発明では、上記のごとく4級アンモニウム塩で処理された膨潤性層状珪酸塩の層間にポリイミドが導入されて粘土有機複合体が形成される。

【0027】本発明のポリエステル複合材料は、上記粘土有機複合体が熱可塑性芳香族ポリエステル中に均一に分散される。

【0028】本発明で使用される熱可塑性芳香族ポリエステルは、特に限定はされるものではなく、以下のような原料モノマーから得られるものが挙げられる。原料モノマーとしては、公知のポリエステル原料であるすべてのジカルボン酸、ジカルボン酸エステル、ヒドロキシカルボン酸及びジオールが使用可能である。例えば、ジカルボン酸としてテレフタル酸、オルトフタル酸、クロルフルタル酸、ニトロフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-エタン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、オクタデカンジカルボン酸、ダイマー酸、マレイン酸及びフマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸などの環状脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。ジカルボン酸エステルとしては、上記のジカルボン酸のメチルエステルが挙げられる。ヒドロキシカルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4'-ヒドロキシ-ビフェニル-4-カルボン酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。

【0029】ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサンジ

オール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA及び2,2-ビス(2'-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンが挙げられる。

【0030】エステル化反応の方法としては、ジカルボン酸エステル原料とジオール原料とを180~250℃の温度で酢酸カルシウムなどのエステル交換触媒を用いて、アルコールを留出しながらエステル交換を行う。次に250~290℃で、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンなどの重合触媒を用いて0.5 mmHg以下の減圧下にてジオールを留出しながら、1~5時間熔融重合を行い、熱可塑性芳香族ポリエステルを得る。

【0031】上記熱可塑性芳香族ポリエステルの溶液粘度(フェノール/1,1',2,2'-テトラクロロエタン=60/40(重量比)溶媒に該ポリエステル濃度120 mg/10 mlで溶解し、35℃で測定)は好ましくは0.6~1.2である。

【0032】かかるポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート-テレフタレート共重合体、ポリブチレンイソフタレート-テレフタレート共重合体、ポリシクロヘキシレンジメチレンイソフタレート-テレフタレート共重合体などが挙げられる。

【0033】本発明のポリエステル複合材料の製造方法は、ポリイミドを導入した膨潤性層状珪酸塩をポリエステル重合時に添加し均一分散させるか、もしくはポリエステルと熔融混練または溶液分散により製造することができる。

【0034】本発明のポリエステル複合材料における膨潤性層状化合物の含有率は、0.5~10重量%であることが好ましく、特に1~5重量%であるとより高い分散性が得られる。

【0035】また、本発明で言う分子レベルでの均一分散とはX線解析で測定した膨潤性層状珪酸塩の(001)面の底面反射に由来する回折ピークが消失することを意味する。つまり、膨潤性層状珪酸塩が一枚一枚層剥離しているかもしくは5層以下の多層物が平行もしくはランダムに混在している状態を言う。

【0036】本発明のポリエステル複合材料は、膨潤性層状珪酸塩の分散特性を妨げない範囲で、安定剤等の第三成分を含んでもよい。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、ポリエステルの相溶す

るポリイミドを4級アンモニウム塩処理された膨潤性層状珪酸塩の層間に導入することで、膨潤性層状珪酸塩をポリエステル中に分子レベルで均一分散することを見出した点である。このポリイミド処理された膨潤性層状珪酸塩は、PET等ポリエステル中に分子レベルで均一分散し、ガスバリア性が向上する。そして、ポリエステルへの分散性は向上しかつ透明性を失うことなく機械強度、耐熱性の向上も期待されるため、ガスバリア性フィルムやボトルへの用途が考えられる。

【0038】

【実施例】以下の実施例により、本発明の詳細を説明する。実施例に使用した有機変性モンモリロナイトはクニミネ工業(株)、合成膨潤性マイカMAEはコープケミカル社、イソフォロンジアミンは東京化成(株)、ピロメリット酸二無水物は日本触媒(株)、無水フタル酸、ベンジルアルコール、トルエン、アセトン、ジクロロメタン、フェノール、1,1',2,2'-テトラクロロエタンは関東化学(株)、ジメチルテレフタレート、ジメチルナフタレート、エチレングリコールは東京化成(株)から購入した。

【0039】＜ポリイミド製造法＞イソフォロンジアミン2.55 g(0.015 mol)、ピロメリット酸2無水物3.16 g(0.0145 mol)をベンジルアルコール90 ml、トルエン10 mlからなる混合溶媒に溶解させ80℃で30分間窒素下で攪拌した。その後、無水フタル酸0.148 g(0.001 mol)を添加し180℃で2時間還流攪拌を行った。攪拌後、反応溶液にアセトン1 Lを加え沈殿物をろ取り、アセトンで2回洗浄した後70℃で10時間乾燥を行った。ポリイミドの重合度は¹HNMRよりn=30であった。

【0040】＜ポリイミド粘土複合体①の製造＞有機変性モンモリロナイト1 g、ポリイミド3 gをジクロロメタン100 mlに溶解させ、30℃で8時間攪拌を行った。攪拌後溶媒を留去し、ジクロロメタンで洗浄を行い、室温真空下で4時間乾燥を行った。

【0041】＜ポリイミド粘土複合体②の製造＞有機変性モンモリロナイトに変わり、膨潤性マイカMAEを使用した以外①上記と同様にして製造した。

【0042】＜極限粘度測定＞ポリエステル複合材料をフェノール/1,1',2,2'-テトラクロロエタン=60/40(重量比)溶媒に溶解し、35℃で測定を行った。

【0043】＜膨潤性層状珪酸塩の層間距離測定＞膨潤性層状珪酸塩の層間距離は、広角X線解析装置(理学電機(株)CN2155)を用い、ポリエステル複合材料の層状珪酸塩の(001)面の底面反射に由来する回折ピークより求めた。

【0044】＜酸素透過性試験＞膨潤性層状珪酸塩が分散したPETフィルムの酸素透過性試験はJIS K7126B法に従い、CON社製OX-TRAN10/50を用い23℃、0%RH条件下で行った。

【0045】【実施例1】ジメチルテレフタレート29 g

(0.15 mol)、エチレングリコール18.6 g(0.3 mol)、ポリイミド粘土複合体①3.8 g(ポリエチレンテレフタレートに対し3 wt%)、テトラブトキシチタン0.01 gを仕込み190～220℃でエステル交換を8時間、270℃で重合を2時間行った。重合後極限粘度を測定したところ0.98であった。ポリイミド粘土複合体の分散性についてはX線解析により行った。モンモリロナイトの面間隔変化(Å)に由来するピークの消失が確認され、ポリイミド粘土複合体の分子レベルでの均一分散が示唆された。

【0046】〔実施例2〕ジメチルナフタレート36.6 g(0.15 mol)、エチレングリコール18.6 g(0.3 mol)、ポリイミド粘土複合体①4.4 g(ポリエチレンナフタレートに対し3 wt%)、テトラブトキシチタン0.01 gを仕込み190～220℃でエステル交換を8時間、280℃で重合を2時間行った。重合後極限粘度を測定したところ0.80であった。ポリイミド粘土複合体の分散性については実施例1

と同様に行った。

【0047】〔実施例3〕ポリイミド粘土複合体①に代わり、ポリイミド粘土複合体②を使用した以外実施例1と同様に行った。

【0048】〔実施例4〕ポリイミド粘土複合体①に代わり、ポリイミド粘土複合体②を使用した以外実施例2と同様に行った。

【0049】〔比較例1〕ポリイミド粘土複合体①に代わり、有機変性粘土1.6 g(ポリエステルに対し3wt%)を使用した以外は実施例1と同様に行った。

【0050】〔比較例2〕ポリイミド粘土複合体②に代わり、膨潤性マイカMAE1.6 g(ポリエステルに対し3 wt%)を使用した以外は実施例1と同様に行った。

【0051】

【表1】

	重合前後での層状珪酸塩の面間隔変化(Å)
実施例1	45.0 ⇒ (001)面に由来する回折ピークの消失
実施例2	45.0 ⇒ (001)面に由来する回折ピークの消失
実施例3	42.7 ⇒ (001)面に由来する回折ピークの消失
実施例4	42.7 ⇒ (001)面に由来する回折ピークの消失
比較例1	32.7 ⇒ 35.6
比較例2	30.4 ⇒ 33.0

【0052】〔実施例5〕実施例1で得られたポリエステル複合体をフェノール /1,1',2,2'-テトラクロロエタン=6/4(重量比)混合溶媒に溶解し、テフロン(登録商標)板にキャストし80℃で1時間熱風乾燥、24時間真空乾燥を行い厚さ50μmのフィルムを得た。そして、酸素透過試験を行った。

【0053】〔比較例3〕PETフィルムを実施例5と同様に作製し、酸素透過試験を行った。

【0054】

【表2】

	PO ₂ (ml/m ² ・24hr・atm/25 μm)
実施例5	87.8
比較例3	285.9

【0055】実施例5及び比較例3より、PET中に膨潤性層状珪酸塩の層間ポリイミドが導入されてなる粘土有機複合体が分散することにより、PET単体に比べ酸素バリア性が非常に優れることがわかった。